

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2002年 7月19日

出 願 番 号

Application Number: 特願2002-211258

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-211258 ]

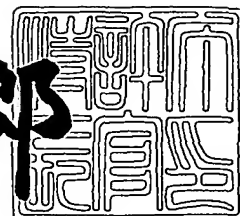
出 願 人

Applicant(s): 宇部興産株式会社

2003年 6月30日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3051267

【書類名】 特許願

【整理番号】 MSP0207-04

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 15/08  
B29C 47/06  
H05K 3/38

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 鳴井 耕治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 山本 宜之

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内

【氏名】 阿武 俊彦

【特許出願人】

【識別番号】 000000206

【氏名又は名称】 宇部興産株式会社

【代表者】 常見 和正

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012254

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅張積層板及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリイミドフィルムと低粗度銅箔とが積層されてなり、銅箔エッチング後のフィルムの波長 6 0 0 n m での光透過率が 4 0 % 以上、曇価 (H A Z E) が 3 0 % 以下であって、接着強度が 5 0 0 N / m 以上である銅張積層板。

【請求項 2】 ポリイミドフィルムが、熱圧着性多層ポリイミドフィルムである請求項 1 に記載の銅張積層板。

【請求項 3】 熱圧着性多層ポリイミドフィルムが、共押出—流延製膜成形法によって高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を積層一体化して得られるものである請求項 2 に記載の銅張積層板。

【請求項 4】 1 5 0 ℃ で 1 0 0 0 時間の熱処理後でも接着強度を 8 0 % 以上保持している請求項 1 に記載の銅張積層板。

【請求項 5】 熱圧着性の芳香族ポリイミド層および高耐熱性の芳香族ポリイミド層からなる熱圧着性多層ポリイミドフィルムと接着性改良処理された低粗度銅箔とを加圧下に熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度以上で 4 0 0 ℃ 以下の温度で熱圧着して積層する請求項 1 に記載の銅張積層板の製造方法。

【請求項 6】 熱圧着が、ダブルベルトプレスによって加圧下に、熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度以上で 4 0 0 ℃ 以下の温度で熱圧着後に冷却することによって行われる請求項 5 に記載の銅張積層板の製造方法。

【請求項 7】 接着性改良処理された低粗度銅箔が、有機処理剤による接着性改良処理されたものである請求項 5 に記載の銅張積層板の製造方法。

【請求項 8】 接着性改良処理された低粗度銅箔が、1. 0 μ m 以下の表面粗さ: R z および、T D (ロール方向と垂直方向) 3 1 0 % 以上、M D (ロール方向) 3 6 0 % 以上の光沢度 (入射角 6 0 ° ) を有するものである請求項 5 に記載の銅張積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、銅張積層板及びその製造方法に関するものであり、さらに詳しくはポリイミドフィルムと銅箔との接着強度および銅箔をエッチング除去後の残部のポリイミドフィルムの透明性が実用可能なレベルにあり、基板材料として好適な銅張積層板及びその製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途として芳香族ポリイミドフィルムは広く使用されている。

芳香族ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント板（FPC）やテープ・オートメイティッド・ボンディング（TAB）などの基板材料として使用するためには、エポキシ樹脂などの接着剤を用いて銅箔を張り合わせる方法が採用されている。

【 0 0 0 3 】

芳香族ポリイミドフィルムは耐熱性、機械的強度、電気的特性などが優れているが、接着剤の耐熱性等が劣るため、本来のポリイミドの特性を損なうことが指摘されている。

このような問題を解決するために、接着剤を使用しないでポリイミドフィルムに銅を電気メッキしたり、銅箔にポリアミック酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可塑性ポリイミドを熱圧着させたオールポリイミド基材が開発されている。

しかし、これらの方法によって得られるオールポリイミドの金属箔積層体は、接着強度が小さいとか、接着強度は大きいが広幅、長尺の製品を得ることが困難であり、塗工厚みが厚い場合にイミド化に長時間を要し生産性が悪いという問題点が指摘されている。

【 0 0 0 4 】

また、ポリイミドフィルムと金属箔との間にポリイミド接着剤をサンドイッチ状に接合したポリイミドラミネートが知られている（米国特許第 4 5 4 3 2 9 5 号）。

しかし、このポリイミドラミネートでは、低熱線膨張のビフェニルテトラカル

ボン酸系ポリイミドフィルムについては接着強度が小さく使用できないという問題がある。

【0005】

このため、ロールラミネート法においてラミネートロールの材質として特定の硬度を有する金属を使用する方法や、熱圧着性のポリイミドとして特定の芳香族ジアミンによって得られたものを使用する方法が提案されている。

しかし、このポリイミドラミネートおよびその製法においては、接着強度の大きい銅張積層板を得るために表面粗度の大きい銅箔を使用する必要がある。そして、この表面粗度の大きい銅箔の使用は、銅箔をエッチング除去後の残部のポリイミドフィルムに銅箔の表面粗さが転写されるため、透明性不良の原因となる。

【0006】

このため、蒸着またはスパッタ法によってあらかじめポリイミドフィルムに下地金属層を形成し銅メッキによって所定の厚さの銅メッキして得られる積層板が提案されているが、得られる銅張積層板は接着強度が小さいとか後工程の加熱時に剥離するという問題が指摘されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

この発明の目的は、従来公知の基板用の銅張積層板では不可能であった接着強度が小さいこと及び銅箔をエッチング除去後の残部のポリイミドフィルムの透明性不良の問題点を解消した、オールポリイミドの基板材料として好適な銅張積層板を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

すなわち、この発明は、ポリイミドフィルムと低粗度銅箔とが積層されてなり、銅箔エッチング後のフィルムの波長600nmでの光透過率が40%以上、曇価(HAZE)が30%以下であって、接着強度が500N/m以上である銅張積層板に関する。

【0009】

また、この発明は、熱圧着性の芳香族ポリイミド層および高耐熱性の芳香族ポリイミド層からなる熱圧着性多層ポリイミドフィルムと接着性改良処理された低粗度銅箔とを加圧下に熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度以上で400℃以下の温度で熱圧着して積層する請求項1に記載の銅張積層板の製造方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

1) ポリイミドフィルムが、熱圧着性多層ポリイミドフィルムである上記の銅張積層板。

2) 熱圧着性多層ポリイミドフィルムが、共押出—流延製膜成形法によって高耐熱性の芳香族ポリイミド層の少なくとも片面に熱圧着性の芳香族ポリイミド層を積層一体化して得られるものである上記の銅張積層板。

3) 150℃で1000時間の熱処理後でも接着強度を80%以上保持している上記の銅張積層板。

【0011】

4) 熱圧着が、ダブルベルトプレスによって加圧下に、熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度以上で400℃以下の温度で熱圧着後に冷却することによって行われる上記の銅張積層板の製造方法。

5) 接着性改良処理された低粗度銅箔が、有機処理剤による接着性改良処理されたものである上記の銅張積層板の製造方法。

6) 接着性改良処理された低粗度銅箔が、1.0μm以下の表面粗さ：Rzおよび、TD（ロール方向と垂直方向）310%以上、MD（ロール方向）360%以上の光沢度（入射角60°）を有するものである上記の銅張積層板の製造方法。

【0012】

この発明の銅張積層板は、好適には熱圧着性の芳香族ポリイミド層および高耐熱性の芳香族ポリイミド層からなる熱圧着性多層ポリイミドフィルムと接着性改良処理された低粗度銅箔とを加圧下に熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移

温度以上で400℃以下の温度で熱圧着して積層することによって得ることができる。

## 【0013】

前記の接着性改良処理された低粗度銅箔としては、粗化処理が施された粗化処理面に接着性改良処理されたものが好ましい。粗化処理の一例としてはベース銅箔の表面に酸化処理を施すことによって酸化被膜を形成するいわゆる黒化処理あるいは銅あるいはクロムなどのメッキ処理が挙げられる。

また、前記の接着性改良処理された低粗度銅箔としては、粗化処理面に更に有機処理剤による接着性改良処理が施されたものが好ましい。前記の有機処理剤としてはシランカップリング処理剤などが挙げられる。

## 【0014】

前記の接着性改良処理された低粗度銅箔としては、1.0  $\mu\text{m}$ 以下の表面粗さ：Rzおよび、TD（ロール方向と垂直方向）310%以上、MD（ロール方向）360%以上の光沢度（入射角60°）を有するものが好適である。また、前記の接着性改良処理された低粗度銅箔は厚みが5～18  $\mu\text{m}$ 、特に9～12  $\mu\text{m}$ であるものがファインオパターン化の要求への対応が可能であり好適である。前記の銅箔が前記の表面粗さおよび光沢度であると、得られる銅張積層板から銅をエッチング除去したポリイミドフィルムの透明性が良好であり好適である。

## 【0015】

前記の接着性改良処理された低粗度銅箔の具体例としては、三井金属工業社製の低粗度銅箔（有機処理有り、厚み12  $\mu\text{m}$ 、表面粗さRz0.8  $\mu\text{m}$ 、TD319%およびMD374%の光沢度）、古河サーキットフォイル社製の低粗度銅箔（有機処理有り、厚み12  $\mu\text{m}$ 、表面粗さRz0.7  $\mu\text{m}$ 、TD310%以上およびMD374%以上の光沢度）、日本電解社性の低粗度銅箔（有機処理有り、厚み12  $\mu\text{m}$ 、表面粗さRz0.8  $\mu\text{m}$ 、TD310%以上およびMD374%以上の光沢度）が挙げられる。

## 【0016】

前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムは、例えば高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体（ポリアミック酸ともいう）溶液乾燥膜の片面あるいは両面に熱圧着



性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液を積層した後、あるいは好ましくは、共押出し-流延製膜法によって高耐熱性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液の片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドの前駆体溶液を積層した後、乾燥、イミド化して熱圧着性多層ポリイミドフィルムを得る方法によって得ることができる。

## 【 0 0 1 7 】

前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムを構成する熱圧着性の芳香族ポリイミドとしては、300～400℃程度の温度で熱圧着できる熱可塑性の芳香族ポリイミドであれば何でも良い。好適には1, 3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)(以下、TPERと略記することもある。)と2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、a-BPDAと略記することもある。)と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、s-BPDAと略記することもある。)とから製造される。

また、前記の熱圧着性の芳香族ポリイミドとしては、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン(DANPG)と4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)とから製造される。

あるいは、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)およびピロメリット酸二無水物と1, 3-ビス(4-アミノフェノキシベンゼン)とから製造される。

また、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とから、あるいは3, 3'-ジアミノベンゾフェノンおよび1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とから製造される。

## 【 0 0 1 8 】

この熱圧着性の芳香族ポリイミドの物性を損なわない範囲で他のテトラカルボン酸二無水物、例えば3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物などで置き換えられてもよい。

また、熱圧着性の芳香族ポリイミドの物性を損なわない範囲で他のジアミン、

例えば 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、2, 2 - ビス (4 - アミノフェニル) プロパン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェニル) ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス (4 - アミノフェニル) ジフェニルメタン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ジフェニルエーテル、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ジフェニルメタン、2, 2 - ビス [4 - (アミノフェノキシ) フェニル] プロパンなどの複数のベンゼン環を有する芳香族ジアミン、によって置き換えられてもよい。

前記の熱圧着性の芳香族ポリイミドのアミン末端を封止するためにジカルボン酸類、例えば、フタル酸およびその置換体、ヘキサヒドロフタル酸およびその置換体など、特に、無水フタル酸を使用してもよい。

#### 【0019】

前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムにおける高耐熱性の芳香族ポリイミドは、好適には 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (以下単に s-BPDA と略記することもある。) とパラフェニレンジアミン (以下単に PPD と略記することもある。) と場合によりさらに 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル (以下単に DADE と略記することもある。) および/またはピロメリット酸二無水物 (以下単に PMDA と略記することもある。) とから製造される。この場合 PPD/DADE (モル比) は 100/0 ~ 85/15 であることが好ましい。また、s-BPDA/PMDA は 100:0 ~ 50/50 であることが好ましい。

#### 【0020】

また、高耐熱性の芳香族ポリイミドは、ピロメリット酸二無水物とパラフェニレンジアミンおよび 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルとから製造される。この場合 DADE/PPD (モル比) は 90/10 ~ 10/90 であることが好ましい。

さらに、高耐熱性の芳香族ポリイミドは、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノントトラカルボン酸二無水物 (BTDA) およびピロメリット酸二無水物 (PMDA) とパラフェニレンジアミン (PPD) および 4, 4' - ジアミノジフェニル

ルエーテル (DADE) とから製造される。この場合、酸二無水物中 BTDA が 20～90 モル%、PMDA が 10～80 モル%、ジアミン中 PPD が 30～90 モル%、DADE が 10～70 モル%であることが好ましい。

前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドの物性を損なわない範囲で、他の種類の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミン、例えば 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等を使用してもよい。

また、前記の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミンの芳香環にフッ素基、水酸基、メチル基あるいはメトキシ基などの置換基を導入してもよい。

#### 【0021】

前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドとしては、単層のポリイミドフィルムの場合にガラス転移温度が約 340℃未満程度の温度では確認不可能であるものが好ましく、特に線膨張係数 (50～200℃) (MD、TD およびこれらの平均のいずれも) が  $5 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6} \text{ cm/cm/}^\circ\text{C}$  であるものが好ましい。

この高耐熱性の芳香族ポリイミドの合成は、最終的に各成分の割合が前記範囲内であればランダム重合、ブロック重合、ブレンド、あるいはあらかじめ 2 種類以上のポリアミック酸溶液を合成しておき各ポリアミック酸溶液を混合してポリアミック酸の再結合によって共重合体を得る、いずれの方法によっても達成される。

#### 【0022】

前記のポリアミック酸を得るために使用する有機溶媒は、高耐熱性の芳香族ポリイミドおよび熱圧着性の芳香族ポリイミドのいずれに対しても、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

#### 【0023】

また、ポリアミック酸のゲル化を制限する目的でリン系安定剤、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミック酸重合時に固形分 (ポリマー) 濃度に対して 0.01～1% の範囲で添加することができる。また、イミ

ド化促進の目的で、ドープ液中に塩基性有機化合物系触媒を添加することができる。例えば、イミダゾール、2-イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどをポリアミック酸（固形分）に対して0.01～20重量%、特に0.5～10重量%の割合で使用することができる。これらは比較的低温でポリイミドフィルムを形成するため、イミド化が不十分となることを避けるために使用する。

## 【0024】

前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムの製造においては、好適には共押出し-流延製膜法、例えば上記の高耐熱性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液の片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液を共押出して、これをステンレス鏡面、ベルト面等の支持体面上に流延塗布し、100～200℃で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とする方法が採用できる。200℃を越えた高い温度で流延フィルムを処理すると、熱圧着性多層ポリイミドフィルムの製造において、接着性の低下などの欠陥を来す傾向にある。この半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および/または化学イミド化によって自己支持性の状態にあることを意味する。

## 【0025】

前記高耐熱性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸の溶液と熱圧着性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸の溶液との共押出しは、例えば特開平3-180343号公報（特公平7-102661号公報）に記載の共押出法によって二層あるいは三層の押出し成形用ダイスに供給し、支持体上にキャストしておこなうことができる。

前記の高耐熱性の芳香族ポリイミドを与える押出し物層の片面あるいは両面に、熱圧着性の芳香族ポリイミドを与えるポリアミック酸溶液を積層して多層フィルム状物を形成して乾燥後、熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度（ $T_g$ ）以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には300～500℃の温度（表面温度計で測定した表面温度）まで加熱して（好適にはこの温度で1～60分間加熱して）乾燥およびイミド化して、高耐熱性（基体層）の芳香族ポリイミドの片面あるいは両面に熱圧着性の芳香族ポリイミドを有する熱圧着性多層ポリイ

ミドフィルムを製造することができる。

【0026】

前記の熱圧着性多層ポリイミドを構成する熱圧着性の芳香族ポリイミドは、前記の酸成分とジアミン成分とを使用することによって、ガラス転移温度が180～275℃、特に200～275℃であって、好適には前記の条件で乾燥・イミド化して熱圧着性の芳香族ポリイミドのゲル化を実質的に起こさせないことによって得られる、ガラス転移温度以上で300℃以下の範囲内の温度で液状化せず、かつ弾性率が、通常275℃での弾性率が室温付近の温度（50℃）での弾性率の0.0002～0.2倍程度を保持しているものが好ましい。

【0027】

前記の熱圧着性多層ポリイミドを構成する熱圧着性の芳香族ポリイミド層の厚みは各々0.5～10μm、特に1～8μm程度が好ましい。0.5μm未満では接着性能が低下し、10μmを超えても使用可能であるが特に効果はなく、むしろ銅張積層板の耐熱性が低下する。

また、前記の熱圧着性多層ポリイミドを構成する高耐熱性の（基体層）ポリイミド層の厚さは5～50μm、特に5～40μmであることが好ましい。5μm未満では作成した熱圧着性多層ポリイミドフィルムの機械的強度、寸法安定性に問題が生じる。

また、熱圧着性多層ポリイミドフィルムは厚みが7～50μm、特に7～50μmであることが好ましい。7μm未満では作成したフィルムの取り扱いが難しく、50μmより厚くなるとファインパターン化に不利である。

【0028】

前記の共押出しー流延製膜法によれば、高耐熱性の芳香族ポリイミド層とその片面あるいは両面の熱圧着性の芳香族ポリイミドとを比較的低温度でキュアして熱圧着性の芳香族ポリイミドの劣化を来すことなく、自己支持性フィルムのイミド化、乾燥を完了させることができ、良好な電気特性および接着強度を有する熱圧着性多層ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0029】

この発明の方法においては、前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムと接着性

改良処理された低粗度銅箔とを加圧下に熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度以上で400℃以下の温度で熱圧着して積層することによって、ポリイミドフィルムと銅箔との接着強度および銅箔をエッチング除去後の残部のポリイミドフィルムの透明性が実用可能なレベルにあり、基板材料として好適な銅張積層板を得ることができる。

## 【0030】

前記の方法において、熱圧着性多層ポリイミドフィルムと接着性改良処理された低粗度銅箔とをダブルベルトプレスに導入し、好適には導入する直前のインラインで150～250℃程度に予熱して、加圧下に高温加熱－冷却して積層一体化して、銅張積層板を得ることが好ましい。

## 【0031】

また、ダブルベルトプレスの加熱圧着ゾーンの温度が熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度より20℃以上高く400℃以下の温度、特にガラス転移温度より30℃以上高く400℃以下の温度で加圧下に熱圧着し、引き続いて冷却ゾーンで加圧下に冷却して、好適には熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より20℃以上低い温度、特に30℃以上低い温度まで冷却して、銅張積層板を得ることが好ましい。

## 【0032】

前記の方法において、3層構造の熱圧着性多層ポリイミドフィルムを使用して接着性改良処理された低粗度銅箔1層と積層する場合には、剥離容易な高耐熱性フィルム、例えばRzが1.0μm未満の高耐熱性フィルム、好適にはポリイミドフィルム（宇部興産社製、ユープレックスS）やフッ素樹脂フィルムなどの高耐熱性樹脂フィルムや圧延銅箔などであって表面粗さが小さく表面平滑性の良好な金属箔を保護材として、巻き取り時に熱圧着性ポリイミド層と他の耐熱性キャリア付き極薄銅箔の耐熱性キャリア面との間に介在させてもよい。この保護材は積層後、積層体から除いて巻き取っても良く、保護材を積層したままで巻き取って使用時に取り除いてもよい。

## 【0033】

前記の方法において、接着性改良処理された低粗度銅箔と熱圧着性多層ポリイ

ミドフィルムとを好適にはダブルベルトプレスによって加圧下に、熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度以上で400℃以下の温度で熱圧着—冷却して積層することによって、銅箔エッチング後のフィルムの波長600nmでの光透過率が40%以上、曇価(HAZE)が30%以下であって、接着強度が500N/m以上である銅張積層板を得ることができる。

この発明の銅張積層板には、長尺状のものだけでなく前記のように長尺状のものを所定の大きさに切断したものも含まれる。

#### 【0034】

この発明の銅張積層板は、そのままあるいはロール巻き、エッチング、および場合によりカール戻し等の各処理を行った後、必要ならば所定の大きさに切断して、電子部品用基板として使用できる。

例えば、FPC、TAB、多層FPC、フレックスリジッド基板の基板として好適に使用することができる。

#### 【0035】

また、片面銅箔積層体から、エポキシ系接着剤あるいは熱可塑性ポリイミドや熱可塑性ポリアミドイミドあるいはポリイミドシロキサン—エポキシ系などの耐熱性ポリイミド系接着剤から選ばれる耐熱性接着剤（厚み5～50μm、好ましくは5～15μm、特に7～12μm）で複数の銅箔積層体を接着することによって銅箔積層体が2～10層で、高耐熱性・低吸水性・低誘電率・高電気特性を満足する多層基板を好適に得ることができる。

#### 【0036】

この発明の銅張積層板には、耐熱性キャリアを剥離してそれ自体公知のエッチング工程および加熱工程の逐次処理を加えて、回路基板として使用される。

前記のエッチング工程としては、例えば銅張積層板の銅箔を常温で塩化第二鉄水溶液などのエッチング処理液によってエッチング処理する方法が挙げられる。

また、前記の加熱工程としては、例えば耐熱性キャリアを剥離した銅張積層板を280℃の半田浴に10秒間程度浸漬する半田処理や、他の銅張積層板と耐熱性接着剤によって積層して多層基板とする加熱圧着が挙げられる。

#### 【0037】

この発明の銅張積層板は、銅箔とポリイミドフィルムとの接着強度が大きくしかも銅箔をエッチング除去後のポリイミドフィルムの透明性が良好であり、従来のボンディングマシンによるTAB実装が可能である。

【0038】

【実施例】

以下、この発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

以下の各例において、物性評価は以下の方法に従って行った。

表面粗さ (Rz) : JIS B0601に従って測定した。

光沢度 : JIS Z8741に従って測定した。平均値を表示する。

熱線膨張係数 : 50-200℃、5℃/分で測定 (TD、MDの平均値)、 $\text{cm/cm/}^\circ\text{C}$

ガラス転移温度 (Tg) : 動的粘弾装置を用い、損失正接ピーク温度よりより測定。

【0039】

接着強度 : 銅張積層板から切り取った10mm幅の試料について、図1に示すT剥離治具を用い、JIS C6471に記載された方法により、MD方向、クロスヘッド速度50mm/分にてT剥離強度を測定した。

光透過率 : 銅箔を全面エッチング後のフィルムを使用して、光透過法により波長600nmで試料面に対して90°入射での透過率を、島津製作所社製のUV-2100型にて測定した。

【0040】

曇度 (HAZE) : 銅箔を全面エッチング後のフィルムを使用して、JISK6714に従って、スガ試験機、直流ヘッドコンピューター、HGM-2DPにて測定した。

$$\text{曇度 (HAZE)} = (T_d / T_t) \times 100\%$$

Td : 散乱光透過率、Tt : 全光線透過率

【0041】

アライメントマーク視認性 : 銅箔を全面エッチング後のフィルムを使用して、実装時のアライメントマーク視認性を新川社製インナーリードボンダーILT-



110を用いてデモ用パターンの視認性を目視評価した。

150℃加熱処理後の接着強度：JIS C6471に記載された方法により、150℃の空気循環式恒温槽内に1000時間置いた試料について、クロスヘッド速度50mm/分にて剥離強度を測定し、常態での測定値と比較した。

#### 【0042】

高耐熱性の芳香族ポリイミド製造用ドーブの合成例1

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、さらに、パラフェニレンジアミンと3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを1000:998のモル比でモノマー濃度が18%（重量%、以下同じ）になるように加えた。添加終了後50℃を保ったまま3時間反応を続けた。得られたポリアミック酸溶液は褐色粘調液体であり、25℃における溶液粘度は約1500ポイズであった。この溶液をドーブとして使用した。

#### 【0043】

熱圧着性の芳香族ポリイミド製造用ドーブの合成

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、さらに、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンと2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とを1000:20:80のモル比でモノマー濃度が18%になるように、またトリフェニルホスフェートをモノマー重量に対して0.1%加えた。添加終了後25℃を保ったまま1時間反応を続けた。このポリアミック酸溶液は、25℃における溶液粘度が約1100ポイズであった。この溶液をドーブとして使用した。

#### 【0044】

参考例1

上記の高耐熱性の芳香族ポリイミド用ドーブと熱圧着性の芳香族ポリイミド製造用ドーブとを三層押出し成形用ダイス（マルチマニホールド型ダイス）を設けた製膜装置を使用し、ダイスの厚みを変え、金属製支持体上に流延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルムを形成した。この固化フィルムを支持体から剥離した後加熱炉で200℃から320℃まで徐々に昇温して溶媒の除去、

イミド化を行って、次の三種類の熱圧着性三層押出しポリイミドフィルムを巻き取りロールに巻き取った。

この熱圧着性三層押出しポリイミドフィルムは、次のような物性を示した。

【0045】

1) 熱圧着性多層ポリイミドフィルム

厚み構成：5  $\mu\text{m}$  / 28  $\mu\text{m}$  / 5  $\mu\text{m}$  (合計 38  $\mu\text{m}$ )

熱圧着性の芳香族ポリイミドの  $T_g$  : 240  $^{\circ}\text{C}$

熱線膨張係数 (50 ~ 200  $^{\circ}\text{C}$ ) :  $1.8 \times 10^{-6} \times \text{cm} / \text{cm} / ^{\circ}\text{C}$

体積抵抗 :  $3 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$

【0046】

実施例 1

熱圧着性三層押出しポリイミドフィルムと三井金属工業社製の低粗度銅箔（有機処理有り、厚み 12  $\mu\text{m}$ 、表面粗さ  $R_z 0.8 \mu\text{m}$ 、TD 31.9% および MD 37.4% の光沢度）と保護材（ユープレックス 25S）とを、ダブルベルトプレスに連続的に供給し、予熱後、加熱ゾーンの温度（最高加熱温度）330  $^{\circ}\text{C}$ （設定）、冷却ゾーンの温度（最低冷却温度）117  $^{\circ}\text{C}$ ）、圧着圧力 40  $\text{kg} / \text{cm}^2$ 、圧着時間 2 分で、連続的に加圧下に熱圧着—冷却して積層し、銅張積層板（幅：約 530 mm、以下同じ）であるロール巻状物を得た。

【0047】

得られた銅張積層板についての評価結果を次に示す。

接着強度 : 1290  $\text{N} / \text{m}$

光透過率（波長 600 nm） : 44 %

HAZE : 2.7

アライメントマーク視認性 : 可能

150  $^{\circ}\text{C} \times 1000$  時間加熱処理後の接着強度保持率 : 94 %

総合評価 : ○

【0048】

実施例 2

銅箔として日本電解社性の低粗度銅箔（有機処理有り、厚み 12  $\mu\text{m}$ 、表面粗

さ Rz 0. 8  $\mu$  m、TD 3 1 0 % 以上および MD 3 7 4 % 以上の光沢度) を使用した他は実施例 1 と同様にして、銅張積層板 (幅: 約 5 3 0 m m、以下同じ) であるロール巻状物を得た。

得られた銅張積層板についての評価結果を次に示す。

接着強度: 7 1 0 N / m

光透過率 (波長 6 0 0 n m) : 4 3 %

HA Z E : 2 8

アライメントマーク視認性: 可能

総合評価: ○

【 0 0 4 9 】

### 実施例 3

銅箔として古河サーキットフイル社製の低粗度銅箔 (有機処理有り、厚み 1 2  $\mu$  m、表面粗さ Rz 0. 7  $\mu$  m、TD 3 1 0 % 以上および MD 3 7 4 % 以上の光沢度) を使用した他は実施例 1 と同様にして、銅張積層板 (幅: 約 5 3 0 m m、以下同じ) であるロール巻状物を得た。

得られた銅張積層板についての評価結果を次に示す。

接着強度: 5 4 0 N / m

光透過率 (波長 6 0 0 n m) : 4 8 %

HA Z E : 2 0

アライメントマーク視認性: 可能

総合評価: ○

【 0 0 5 0 】

### 比較例 1

銅箔として三井金属鉱業社製の銅箔 (有機処理有り、厚み 9  $\mu$  m、表面粗さ Rz 2. 0  $\mu$  m) を使用した他は実施例 1 と同様にして、銅張積層板 (幅: 約 5 3 0 m m、以下同じ) であるロール巻状物を得た。

得られた銅張積層板についての評価結果を次に示す。

接着強度: 7 8 0 N / m

光透過率 (波長 6 0 0 n m) : 1 0 %

HAZE : 7 6

アライメントマーク視認性 : 不可能

総合評価 : ×

【 0 0 5 1 】

比較例 2

銅箔として古河サーキットフォイル社製の銅箔（有機処理有り、厚み  $9\mu\text{m}$ 、表面粗さ  $R_z 1.9\mu\text{m}$ ）を使用した他は実施例 1 と同様にして、銅張積層板（幅：約  $530\text{mm}$ 、以下同じ）であるロール巻状物を得た。

得られた銅張積層板についての評価結果を次に示す。

接着強度 :  $740\text{N/m}$

光透過率（波長  $600\text{nm}$ ） : 10%

HAZE : 7 6

アライメントマーク視認性 : 不可能

総合評価 : ×

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

この発明によれば、以上のような構成を有しているため、次のような効果を奏する。

この発明によれば、ポリイミドフィルムと低粗度銅箔との接着強度（常態）が十分大きく、銅箔エッチング後のポリイミドフィルムの透明性が良好な銅張積層板を得ることができる。

特に、この発明によれば、実装時のアライメントマーク視認性も十分可能である。

また、この発明によれば、上記の銅張積層板を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、T 剥離強度測定のための試料取り付け方法を示す概略図である。

【符号の説明】

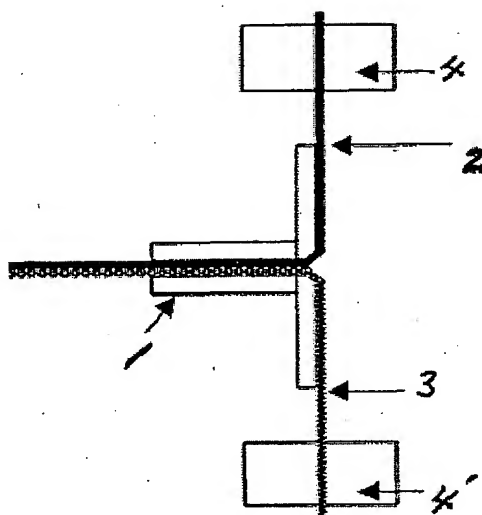
1. T 型剥離治具

- 2 銅箔
- 3 ポリイミドフィルム
- 4 クランプ
- 4' クランプ

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来公知の基板用の銅張積層板では不可能であった接着強度が小さいこと及び銅箔をエッチング除去後の残部のポリイミドフィルムの透明性不良の問題点を解消した、オールポリイミドの基板材料として好適な銅張積層板を提供する。

【解決手段】 ポリイミドフィルムと低粗度銅箔とが積層されてなり、銅箔エッチング後のフィルムの波長 6 0 0 n m での光透過率が 4 0 % 以上、曇価 (H A Z E) が 3 0 % 以下であって、接着強度が 5 0 0 N / m 以上である銅張積層板、及び熱圧着性多層ポリイミドフィルムと接着性改良処理された低粗度銅箔とを加圧下に熱圧着性の芳香族ポリイミドのガラス転移温度以上で 4 0 0 ° C 以下の温度で熱圧着して積層する銅張積層板の製造方法。

【選択図】 なし

特2002-211258

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-211258
受付番号	50201065095
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月19日

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000206]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 山口県宇部市大字小串1978番地の96  
氏 名 宇部興産株式会社